

PROCESS FOR PRODUCING AMINOPLAST RESINIMPREGNATED SUPPORT WEBS SUITABLE FOR DECORATIVE SURFACE OF WOODEN BOARDS**Patent number:** DE2422803**Publication date:** 1975-11-06**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C08G12/12; C08G12/32; C08G12/38; C08L1/02; C08L61/24; D21H17/49; C08L61/28; C08G12/00; C08L1/00; C08L61/00; D21H17/00; (IPC1-7): D06N7/06

- european: C08G12/12; C08G12/32; C08G12/38; C08L1/02; C08L61/24; D21H17/49

Application number: DE19742422803 19740510**Priority number(s):** DE19742422803 19740510**Also published as:**

NL7505420 (A)



GB1505679 (A)



FR2270096 (A1)



ES437537 (A)



CH594779 (A5)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE2422803

Abstract of corresponding document: **GB1505679**

1505679 Aminoplast resin coated webs TH GOLDSCHMIDT AG 9 May 1975 [10 May 1974] 19670/75 Heading B2E [Also in Division B5] A cellulosic substrate e.g. paper is impregnated with a solution of a mixture of urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins and then coated with a melamine formaldehyde resin. The degree of condensation of the urea formaldehyde resin in the mixture is such that a 50% solution in water at 20 °C has a viscosity not greater than 70 cP and that of a similar solution of the melamine formaldehyde resin has a viscosity of at least 100 cP.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51)

Int. CL 2:

D 06 N 7-06

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigenthum

DT 24 22 803 B1

(11)

Auslegeschrift

24 22 803

(21)

Aktenzeichen:

P 24 22 803.3-43

(22)

Anmeldetag:

10. 5. 74

(43)

Offenlegungstag:

—

(44)

Bekanntmachungstag: 6. 11. 75

(30)

Unionspriorität:

(42) (43) (31) —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von für die dekorative Oberflächenveredlung von Holzwerkstoffplatten geeigneten, mit Aminoplastharzen imprägnierten und beschichteten Trägerbahnen

(71)

Anmelder:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen

(72)

Erfinder:

Holt Schmidt, Ulrich, Dr.; Laqua, Arnold, Dr.; Petrik, Bruno; 4300 Essen

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Nichts ermittelt

DT 24 22 803 B1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von für die dekorative Oberflächenveredlung von Holzwerkstoffplatten geeigneten, mit Aminoplastharzen imprägnierten und beschichteten Trägerbahnen unter Anwendung von Lösungen von Gemischen aus Harnstoff- und Melaminformaldehydhydrondensationsharzen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Imprägnier- bzw. Tränkharz Gemische aus Harnstoffformaldehyd- und Melaminformaldehydhydrondensationsharzen verwendet, bei denen der Kondensationsgrad des Harnstoffformaldehydhydrondensationsharzes niedriger ist als der des Melaminformaldehydhydrondensationsharzes, und mit Melaminformaldehydhydrondensationsharz beschichtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das für die Tränkung verwendete Harzgemisch aus 50 bis 90 Gewichtsprozent Harnstoffformaldehydhydrondensationsharz und dem Rest Melaminformaldehydhydrondensationsharz besteht.

Es ist aus vielen Veröffentlichungen bekannt, Trägerbahnen, insbesondere solche aus Papier, mit Lösungen von Aminoplastharzen zu tränken und zu beschichten. Die hierbei verwendeten Aminoplastharze können aus Melaminformaldehydhydrondensationsharzen oder aus Harnstoffformaldehydhydrondensationsharzen oder aus Mischungen hiervon bestehen. Als Beispiel hierfür sei die belgische Patentschrift 729 117 genannt.

Es ist ferner bekannt, für die Tränkung und die Beschichtung Harze unterschiedlicher Fließfähigkeit oder unterschiedlicher Härteigenschaften zu verwenden. So ist in der deutschen Patentschrift 1053303 ein Verfahren beschrieben, bei dem die Trägerbahnen zunächst mit der Lösung eines beim Verpressen hochfließfähigen Harzes vorimprägniert (getränkt) und dann nach einer gegebenenfalls zwischengeschalteten Trocknung mit der Lösung eines beim Verpressen schwächer fließfähigen, schnell härtenden Harzes beschichtet werden.

Vergleicht man die durch Aushärtung von Kondensationsharzen auf Aminoplastharzbasis erhaltenen Oberflächen, so stellt sich heraus, daß die durch Aushärtung von Melaminformaldehydhydrondensationsharzen erhaltenen Oberflächen hochwertiger sind als die durch Aushärtung von Harnstoffformaldehydhydrondensationsharzen erhaltenen Oberflächen. Als Folge hiervon werden für die Oberflächenveredlung im wesentlichen Melaminformaldehydhydrondensationsharze verwendet.

Melamin hat jedoch gegenüber Harnstoff den Nachteil des höheren Preises. Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Teil der Melaminformaldehydhydrondensationsharze durch Harnstoffformaldehydhydrondensationsharze zu ersetzen und dadurch das harzdurchtränkte und beschichtete Verfah-

rensprodukt zu verbilligen, ohne jedoch die von der Verwendung von Harnstoffharzen her bekannten Nachteile in Kauf nehmen zu müssen, wie z. B. schlechtere Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit sowie Störungen bei der Ausbildung der Oberfläche.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß dies dadurch möglich wird, wenn man bei einem Verfahren zur Herstellung von für die dekorative Oberflächenveredlung von Holzwerkstoffplatten geeigneten, mit Aminoplastharzen imprägnierten und beschichteten Trägerbahnen unter Anwendung von Lösungen von Gemischen aus Harnstoff- und Melaminformaldehydhydrondensationsharzen erfindungsgemäß als Imprägnier- bzw. Tränkharz Gemische aus Harnstoffformaldehyd- und Melaminformaldehydhydrondensationsharzen verwendet, bei denen der Kondensationsgrad des Harnstoffformaldehydhydrondensationsharzes niedriger ist als der des Melaminformaldehydhydrondensationsharzes, und mit Melaminformaldehydhydrondensationsharz beschichtet.

Besonders bevorzugt ist dabei eine Verfahrensweise, bei der das für die Tränkung verwendete Harzgemisch aus 50 bis 90 Gewichtsprozent Harnstoffformaldehydhydrondensationsharz und dem Rest Melaminformaldehydhydrondensationsharz besteht.

Es muß angenommen werden, daß das niedriger kondensierte Harnstoffharz bevorzugt in die verhältnismäßig hydrophile Trägerbahn eindringt und sich so das im Tränkharz enthaltene höher kondensierte Melaminharz mehr an der Oberfläche der Trägerbahn anreichert, wo es dann durch das Melaminformaldehydbeschichtungs harz zusätzlich überdeckt wird. Es ist dabei besonders überraschend, daß es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, im Tränkharz 50 bis sogar 90 Gewichtsprozent Harnstoffformaldehydhydrondensationsharz und nur 10 Gewichtsprozent Melaminformaldehydhydrondensationsharz zu verwenden. Bei einem solchen Konzentrationsverhältnis hätte man erwarten müssen, daß bei der großen Affinität beider Harze zueinander das Harnstoffformaldehydharz bis in die obere Deckschicht wandert und dort die beschriebenen Störungen verursachen würde.

Zur Herstellung des Harnstoffformaldehydhydrondensates wird vorzugsweise ein Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd von 1:1,5 bis 1:2,5 verwendet. Das entsprechende vorzugsweise Verhältnis des Melaminformaldehydhydrondensates beträgt 1:1,5 bis 1:3,5.

Da sich der Kondensationsgrad des Harnstoffformaldehydharzes nicht direkt mit demjenigen des Melaminformaldehydharzes vergleichen läßt, ist man darauf angewiesen, eine Methode zu finden, die es erlaubt, die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden, zu einem unterschiedlichen Grad kondensierten Tränkhärze auszuwählen. Im Sinne der Erfindung ist der Kondensationsgrad des Harnstoffformaldehydharzes niedriger als der des Melaminformaldehydharzes, wenn die Viskosität einer 50gewichtsprozentigen Harnstoffformaldehydhydrondensationsharzlösung bei $20^{\circ}\text{C} \leq 70 \text{ cP}$ und die des Melaminformaldehydhydrondensationsharzes bei gleicher Temperatur und Konzentration der Lösung $\geq 100 \text{ cP}$ ist. Dabei kann der Kondensationsgrad des Melaminformaldehydharzes statt durch die Viskosität auch durch die Fällungszahl bestimmt werden, die ≥ 1 sein muß, d. h. wenn beim Verdünnen einer 50gewichtsprozentigen Harzlösung mit der gleichen Menge Wasser gerade eine bleibende Trübung auftritt.

Von besonderem Vorteil kann es sein, die Konzentration des Harzgemisches in der Lösung des Tränkharnzes niedrig zu halten, um hierdurch eine besonders innige Verbindung und Verankerung des Tränkharnzes mit der hydrophilen Trägerbahn zu erreichen. Dabei penetriert das niedrigere kondensierte Harnstoffformaldehydkondensationsharz wiederum bevorzugt in die Cellulosefaser und wird bei dem nachfolgenden Trocknungsprozeß besonders gut fixiert.

Die Herstellung der Harzgemische für das Tränkharnz erfolgt in der Weise, daß man unter den jeweils für den Harztyp bekannten Bedingungen die Kondensationsharze des gewünschten Kondensationsgrades herstellt. Es ist jedoch auch möglich, die Harze nacheinander im gleichen Reaktionsgefäß herzustellen. Für den relativen Unterschied des Kondensationsgrades wird dadurch gesorgt, daß man zuerst in alkalischem Milieu Harnstoff mit der erforderlichen Menge Formaldehyd umsetzt, diese Mischung sauer zwischenkondensiert, bis der gewünschte Kondensationsgrad erhalten ist, und die Weiterkondensation dadurch unterbindet, daß man diese Reaktionslösung erneut alkalisch macht und nunmehr in alkalischem Milieu das Melaminformaldehydkondensat herstellt. Bei dieser Verfahrensweise bleibt im wesentlichen der zunächst erhaltene Kondensationsgrad des Harnstoffformaldehydkondensationsharzes erhalten, und der Kondensationsgrad des Melaminformaldehydkondensationsharzes kann in gewünschter Weise eingestellt werden. Die Reaktionszeiten richten sich dabei nach den für die einzelnen Harze vorher ermittelten Werten.

Vergütet man mit den verfahrensgemäß erhaltenen harzgetränkten und -beschichteten Trägerbahnen dekorativ die Oberflächen von Holzwerkstoffplatten, erhält man Oberflächen, die trotz des Gehaltes an Harnstoff im Tränkharnz und der damit erzielten wesentlichen Verbilligung des Verfahrensproduktes in ihrer Hydrolysebeständigkeit den reinen Melaminharzfilmen gleichwertig sind. Die Verfahrensprodukte können in den modernen sogenannten Kurztaaktpressen, d. h. bei relativ kurzen Verpressungszeiten, hoher Temperatur und großer Anzahl Preßzyklen in der Zeiteinheit, verarbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

A) Nicht beanspruchte Herstellung eines Harnstoffformaldehydkondensates

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und einer Einrichtung zur kontinuierlichen Messung des pH-Wertes, werden 800 g 30%iger Formaldehyd vorgelegt, mit 3molarer Natronlauge auf pH 9 eingestellt, 209 g Harnstoff zugesetzt und das Reaktionsgemisch auf 90° C erhitzt. Während 10 Minuten Reaktionszeit wird der pH-Wert von 9 durch wiederholte Zugabe von 3molarer Natronlauge konstant gehalten. Dann wird auf 80° C abgekühlt, mit 3molarer Phosphorsäure ein pH-Wert von 4 eingestellt, auf 90° C erhitzt und bei dieser Temperatur 1/4 Stunde kondensiert. Jetzt wird der Ansatz mit weiteren 31 g Harnstoff versetzt, wiederum mit 3molarer Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt und bei 90° C, unter Aufrechterhaltung des pH-Wertes von 9, 1/4 Stunde kondensiert. Nach dem Abkühlen resultiert ein Harnstoffharz mit einem pH-Wert von 8,3 (20° C) und einer Viskosität von 60 cP bei 20° C.

B) Nicht beanspruchte Herstellung eines Melaminformaldehydkondensates

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet wie unter A) beschrieben, werden 660 g 30%iger Formaldehyd vorgelegt, mit einmolarer Natronlauge auf pH 9 eingestellt, 378 g Melamin zugesetzt und das Reaktionsgemisch unter gutem Rühren auf 94° C erhitzt.

Nach 2 Stunden Reaktionszeit bei 94° C wird abgekühlt. Es resultiert ein Melaminformaldehydkondensat, das bei 20° C einen pH-Wert von 9,2, eine Viskosität von 125 cP und eine Fällungszahl von 0,5 besitzt.

C) Nicht beanspruchte Herstellung eines Harnstoff/Melaminformaldehydmischkondensates

In einem Reaktionsgefäß analog Abschnitt A) werden 1200 g 20%iger Formaldehyd vorgelegt, mit einmolarer Natronlauge auf pH 9 eingestellt, 180 g Harnstoff zugesetzt und das Reaktionsgemisch auf 90° C erhitzt. Während 10 Minuten Reaktionszeit wird der pH-Wert von 9 durch wiederholte Zugabe von einmolarer Natronlauge konstant gehalten. Dann wird auf 80° C abgekühlt, mit 3molarer Phosphorsäure ein pH-Wert von 4 eingestellt, auf 90° C erhitzt und bei dieser Temperatur 1/4 Stunde kondensiert. Es wird auf 70° C abgekühlt, mit einmolarer Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, 63 g Melamin hinzugefügt und nach dem Lösen des Melamins auf 94° C erhitzt. Die Einkondensation des Melamins in das vorliegende Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur so lange fortgeführt, bis bei 20° C das entstandene Mischkondensat eine Viskosität von 90 cP und einen pH-Wert von 8,5 aufweist.

D) Zusammensetzung der Tränkharnzmischungen

In den folgenden Beispielen werden Tränkharnze verwendet, welche sich wie folgt zusammensetzen:

Tränkharnz I

60 Teile des unter A) hergestellten Harnstoffharzes
40 Teile des unter B) hergestellten Melaminharzes

Tränkharnz II

90 Teile des unter A) hergestellten Harnstoffharzes
10 Teile des unter B) hergestellten Melaminharzes

Tränkharnz III

100 Teile des unter C) hergestellten Mischharzes

Beispiel I

200 Gewichtsteile des Tränkharnzes I werden mit 3 Gewichtsteilen einer 50%igen N-Methyläthanolammoniumacetatlösung (latenter Härter) und 1 Gewichtsteil eines Trennmittels auf Mineralölbasis (Wirkstoffgehalt 100%) intensiv vermischt. Ein weißes, pigmentiertes, saugfähiges Edelzellofoppapier mit einem Flächengewicht von 80 g/m² wird mit dieser Harzmischung durchtränkt und in einer Trockenvorrichtung so lange einer Temperaturbehandlung unterworfen, bis die getränkte Papierträgerbahn einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von etwa 12% besitzt. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ist der Gewichtsverlust, den die getränkte Papierträgerbahn bei einer Temperaturbehandlung während 10 Minuten bei 160° C erleidet. Das harzgetränkte Papier besitzt jetzt ein Flächengewicht von 130 g/m². Diese harzge-

tränkte Trägerbahn wird dann beidseitig gleichmäßig mit einem Melaminharz beschichtet. Letzteres hat einen Festkörpergehalt von 55%, besitzt ein Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd von 1:2, eine Viskosität von 100 cP, eine Fällungszahl von 1,0 und ist mit den gleichen Zusätzen wie das Tränkhärz I versehen. Die getränkte und beschichtete Trägerbahn wird wiederum in einer geeigneten Trockenvorrichtung auf einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 7% gebracht. Das Flächengewicht des erhaltenen getränkten und beschichteten weißen Dekorfilms ist 200 g/m².

Beispiel 2

200 Gewichtsteile des Tränkhärzes II werden mit den gleichen Zusätzen wie in Beispiel 1 versetzt und nach intensiver Durchmischung zur Tränkung eines weißen, pigmentierten, saugfähigen Edzellstoffpapiers mit einem Flächengewicht von 120 g/m² verwendet. Analog Beispiel 1 wird eine getränkte Trägerbahn erhalten, die bei einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von etwa 12% ein Flächengewicht von 185 g/m² besitzt. Durch Beschichten mit einem Melaminharz wie in Beispiel 1 wird eine getränkte und beschichtete Trägerbahn mit einem Flächengewicht von 270 g/m² erhalten.

Beispiel 3

200 g des Tränkhärzes III werden mit 2,5 Gewichtsteilen einer 50%igen N-Methyläthanolammoniumacetatlösung (latenter Härter) sowie 1 Gewichtsteil eines Trennmittels auf Mineralölbasis (Wirkstoffgehalt 100%) versetzt und intensiv vermischt.

Analog Beispiel 1 wird eine getränkte und beschichtete Trägerbahn mit einem Flächengewicht von

200 g/m² und einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 6,5% hergestellt.

Anwendungsbeispiele a

Die nach den Beispielen 1, 2 und 3 hergestellten getränkten und beschichteten Trägerbahnen werden zur Oberflächenvergütung einer 16 mm dicken Spanplatte verwendet. Die Preßbedingungen sind 8 Minuten, 145° C an der Heizplatte der Presse, 20 kp/cm² Preßdruck, Asbestpreßpolster und Rückkühlung. Es wird gegen hochglänzende verchromte Messingbleche verpreßt.

Es resultieren gleichmäßig hochglänzende Oberflächenbeschichtungen, die sich bei einem Vergleich mit Oberflächenbeschichtungen, die unter Anwendung von Dekorfilmen auf reiner Melaminharzbasis hergestellt worden sind, in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht unterscheiden lassen.

Anwendungsbeispiel b

Die in den Beispielen 1, 2 und 3 hergestellten Dekorfilme werden zur Oberflächenvergütung einer 16 mm dicken Spanplatte verwendet. Die Preßbedingungen sind 160° C an der Heizplatte der Presse, 150 Sekunden, 18 kp/cm² Preßdruck, Asbestpreßpolster, ohne Rückkühlung. Es wird gegen verchromte Messingbleche mit vermindertem Glanzgrad verpreßt.

Es resultieren Oberflächenbeschichtungen mit einem optisch gleichmäßigen Aussehen, die sich bei einem Vergleich mit Oberflächenbeschichtungen, die unter Anwendung von Dekorfilmen auf reiner Melaminharzbasis hergestellt worden sind, in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht unterscheiden lassen.